Aus dem Zahnärztlichen Institut der Universität Berlin.
Abteilung: Konservierende Abteilung.
Leiter: Professor Dr. Wannenmacher.

Studie über Zusammenhänge zwischen Wasserzutritt und Löslichkeit der Silikatzemente

mit einem Beitrag zur Löslichkeitsbestimmung

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des zahnärztlichen Doktorgrades
an der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

vorgelegt von

Herbert Bornemann
appr. Zahnarzt
aus Berlin.

Tag der Promotion: 28. Juni 1939

VERLAG RUDOLPH PFAU :: BERLIN NW7

M 94

Gedruckt mit Genehmigung
der
Medizinischen Fakultät der Universität Berlin

Dekan: Prof. Dr. Siebeck
Referent: Prof. Dr. Wannenmacher
Korreferent: Prof. Dr. Schröder

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Nach der anfänglich optimalen Beurteilung der Silikatzemente, die dem Praktiker endlich die Möglichkeit in die Hand zu geben schienen, der ihm vorschwebenden idealen Defektergänzung am Zahn denkbar nahezukommen, ließ ein Rückschlag nicht lange auf sich warten, der sich in einer steigenden Flut von Zuschriften und Arbeiten über die Eigenschaften der Silikatzemente, speziell ihre Mängel manifestierte. Wo wenig Klarheit ist, wird viel geschrieben. So war denn bald der Begriff eines „Silikatproblems" geprägt, ein Problem, das nicht einfacher wurde dadurch, daß bald eine große Zahl verschiedenster Fabrikate auf der Bildfläche erschienen, die dem Praktiker günstigste Resultate versprachen und ihn der Ungewißheit der richtigen Wahl aussetzten. Daß die Bezeichnung eines Problems nicht ganz unrichtig gewählt war, zeigt die Mannigfaltigkeit der Ansichten und der Untersuchungsergebnisse. Wurde auf der einen Seite behauptet, daß nur Laboratoriumsversuche klare, schlüssige Bilder bringen könnten, sah die andere schon bei Verlassen der Mundhöhle als Untersuchungsort den Versuch als gescheitert an. Es ist klar, daß beiden Untersuchungsarten selbstverständliche Mängel anhaften. Im Laboratoriumsversuch wird es unmöglich sein, richtige Mundverhältnisse zu rekonstruieren; im Mundversuch wird man selten gleiche oder wenigstens ähnliche Verhältnisse vorfinden, ganz abgesehen davon, daß die Untersuchungen sich über Jahre hin, solange mit der Lebensdauer einer Füllung zu rechnen ist, erstrecken müßten. Der Leitgedanke bei allen Untersuchungen der Silikatzemente ist doch der, zu irgendwelchen Werten, absoluten oder relativen, zu kommen, die einen in die Lage versetzen, die Fülle der Fabrikate zu sichten und jeweils das höchstwertige herauszugreifen. Selbst der wissenschaftliche Drang, in die Zusammenhänge der Silikatzementabbindung Einblick zu gewinnen, kann sich nur diesem Zweck unterordnen. Um zu diesem Ziele zu gelangen — ob es überhaupt erreichbar ist, ist eine andere Frage — werden wohl zwangsläufig beide Versuchsauffassungen einander ergänzen müssen. Denn, wo die Unbeständigkeit der Mundverhältnisse und die Unerfaßbarkeit aller mitwirkenden Umstände kaum ein eindeutiges Bild hervorzubringen vermögen, muß der Laboratoriumsversuch mit seiner Systematik ergänzend eingreifen; ebenso wie auf der anderen Seite der reine Laboratoriumsversuch

im Ergebnis steril sein muß ohne Beherzigung und nützliche Anwendung von Erfahrungen aus der Praxis.

Es ist das Verdienst von Dieck, als erster die Eigenschaften der Silikatzemente, in Hinblick auf die Forderungen, die man an ein Füllmaterial stellen muß, in methodischer Weise untersucht zu haben. Er nannte seine Untersuchungen eine Vergleichsprüfung. Als Objekt dienten ihm sieben verschiedene Silikatzemente. Daß er mit Vergleichswerten arbeitete und daß in der Silikatforschung überhaupt nur von Vergleichswerten gesprochen werden kann, wird einem verständlich, wenn man bedenkt, daß es beinahe unmöglich ist, zweimal dasselbe Ergebnis zu erzielen, obgleich unter bestmöglicher Innehaltung der gleichen Bedingungen gearbeitet wird. Jedes Anrührprodukt ist ein Körper von einmaliger Struktur und einmaligen Eigenschaften. So hat es sich von selbst ergeben, daß alle Experimentatoren bei ihren Versuchen mit mehreren Präparaten arbeiteten; also vergleichend vorgingen. Dieck weist darauf hin, daß wirklich objektiv zuverlässige, vergleichsfähige Resultate nur dann erzielt werden, wenn bei der Untersuchung ganz methodisch vorgegangen wird und streng die gleichen Bedingungen innegehalten werden. Es hat sich als zweckmäßig herausgestellt, zu den zu untersuchenden Präparaten ein bisher schon erprobtes Silikat hinzuzuziehen, von dem bereits weitgehende praktische Erfahrungen vorliegen. Dieses kann als Wertmesser dienen, weil von ihm, wenn man so sagen darf, ein klares Gesamtbild besteht, das man sich durch sein langfristiges Verarbeiten erworben hat. Von dessen allen Eigenschaften im Erfahrungsschatz des Praktikers sozusagen ein Mittelwert vorliegt, der eine gewisse „absolute" Größe darstellt, mit der man auch messen kann. So kann man, wenn sich alle Werte gegenüber stehen, doch ein verhältnismäßig schlüssiges Bild von den einzelnen Präparaten erhalten. Man kann zwar nicht sagen, dieses ist gut und jenes ist schlecht, aber wohl dieses ist besser oder schlechter als jenes bereits von mir und anderen Fachleuten erprobte.

Es wird sich noch zeigen, wie schwierig es trotzdem sein wird, trotz peinlichster Beachtung aller methodischer Bedingungen zu zufriedenstellenden klaren Ergebnissen zu kommen. Wie trotz peinlichen Bemühens, Versuchsgleichheit durchzuführen, häufig recht erheblich abweichende Resultate zustande kommen. Einen Ausweg aus diesem Dilemma sehe ich nur in der Ermittlung von Mittelwerten, die den Querschnitt einer möglichst großen Anzahl von

Einzelversuchen bilden. Dieck ist der Ansicht, daß für den Fall von Wertschwankungen für die Auswertung der Untersuchungen nur die Höchstwerte in Betracht kommen. Das ist nicht ganz verständlich. Wollen wir doch ein Ergebnis, das denen der Praxis nicht ganz so fern liegt; und das dürfte kaum ein im Laboratoriumsversuch ermittelter Höchstwert sein. Sehen wir die Schwankungen der Silikatzemente in Eigenschaft und Verhalten als nicht zu ändernde Tatsache an, und wir müssen es nach all den bisherigen Erfahrungen, so führt uns nur der Mittelweg zu fruchtbaren Ergebnissen.

Vorliegende Arbeit soll eine Studie über die Löslichkeit einiger Silikatzemente sein. Zur Behandlung steht also nur die chemische Widerstandsfähigkeit der Silikatzemente und zwar in diesem Falle einem sauren Element gegenüber. Damit zusammenhängend soll besonders der Zeit nach dem Erhärten besondere Aufmerksamkeit zugewendet werden.

Es muß einem beim Herausgreifen einer Eigenschaft und ihrer Prüfung klar sein, daß ein diesbezügliches Ergebnis zu einem Urteil über die in Frage stehenden Präparate nicht ausreicht, obwohl es wichtige Aufschlüsse gibt. Denn es hat sich bei den zahlreichen Eigenschaftsbestimmungen der Silikatzemente recht oft herausgestellt, daß meist eine gute Eigenschaft auf Kosten einer anderen geht. Außerdem lassen sich doch enge Zusammenhänge zwischen den einzelnen Eigenschaften kaum leugnen. Diese Arbeit soll nun versuchen, in der Frage der Löslichkeitsbestimmung innerhalb der Silikatforschung etwas weiter zu kommen.

Daß unter den Eigenschaften der Silikatzemente die Löslichkeit im Vordergrunde eingehender Betrachtung bei allen Untersuchungen stand und immer noch steht, nimmt bei den Angriffen chemischer Natur, denen die Silikatfüllungen im Munde ausgesetzt sind, nicht Wunder. Kann man doch beinahe sagen, daß demgegenüber das Gewicht, das man bisher auf Stoß- und Druckfestigkeit legte, und zu sehr zahlreicher Literatur führte, etwas fehl am Platze war. Als Kanten- und Eckenfüllmaterial hat das Silikatzement eben wegen mangelnder Stoß- und Druckfestigkeit versagt, obwohl Dieck Werte errechnete, die über denen der natürlichen Zahnsubstanz lagen. Schränkt man, durch Mißerfolge belehrt, den Anwendungsbereich der Silikatzemente so ein, daß sie nur in solchen Fällen zur Verwendung kommen, wo eine direkte Belastung durch Druck und Stoß nicht in Frage kommt, so ist neben anderen nicht

unwichtigen Faktoren wie Volumenbeständigkeit und Porosität gerade der Löslichkeitsgrad für die Güte eines Silikatzementes bestimmend, wenn nicht ausschlaggebend.

In Kürze seien die Methoden erwähnt, die bisher zur Anwendung kamen, um die Widerstandsfähigkeit der Silikatzemente in der Hauptsache gegen Säuren, Alkali, Speichel und Wasser zu prüfen:

Hensel berichtet von einem Versuch Morgensterns (1905), der seine Versuchskörper in Glasröhrchen herstellte und sie für 40 Tage einer 6,5% Milchsäurelösung aussetzte. Er verzeichnet Verluste von 40,4 bis 78%.

Es findet sich weiter ein Versuch von Kulka (1907), der zur Formung seiner Prüfkörper Ebonitplatten verwendete und sie unter anderem einem sauren Medium von 0,5% acid. lact. aussetzte. Er erhielt Werte von 5,3% bis 9,3% Löslichkeitsverlust, die entsprechenden Werten unter Mundhöhlenbedingungen schon näher liegen dürften.

Robert Richter steht diesen Ergebnissen, die durch Wägungsdifferenz ermittelt wurden, sehr skeptisch gegenüber. Diese Methode könnte nur unsichere, sogar nur oberflächliche Resultate erzielen, da die Untersuchungen nur sehr schwer dem Charakter der Silikate angepaßt werden könnten. So ergäben sich leicht durch Fehlgriffe der Experimentatoren falsche Bilder. Er fordert für Wägungen Luftabschluß und ermittelt seine Werte durch Wägung des Glührückstandes des in der Säure gelösten Zementes. Er kommt dabei zu einem erheblich höheren Prozentsatz an Löslichkeitsverlusten als bei der einfachen doppelten Wägung. Gerade aus dieser seiner Gegenüberstellung beider Methoden ergibt sich so recht die Schwierigkeit der Bestimmung von Gewichtsverlusten. Auch Wannenmacher gibt zu bedenken, daß es doch nicht ganz einfach sei, absolute Trockenheit des Versuchsobjektes vor und nach der Milchsäurebehandlung zu erzielen. Der wechselnde Wassergehalt wird dann die Ursache für unterschiedliche Ergebnisse. Hensel will den Mundverhältnissen näher kommen und den allseitigen Angriffen der Säure auf die Prüfkörper, wie es im Laboratoriumsversuch der Fall ist, vermeiden. Er schlägt vor, Kavitäten in Glas zu schleifen und sie mit Silikat zu füllen. Von zerstörenden Einwirkungen betroffen wird dann nur die Oberfläche wie im Munde. Der Versuch wird im Thermostat vorgenommen. Zur Anwendung kommt Speichelflüssigkeit.

Außerdem bringt er noch eine Methode in Vorschlag, die den Versuch in den Mund hinein verlegt. Gemessen werden Oberflächenveränderungen an der Silikatfüllung durch photographische Aufnahmen, die in gewissen Zeitabständen von der zu untersuchenden Füllung in genau der gleichen Stellung vorgenommen werden und so objektive Befunde bringen.

1922 erschien von Dieck die bekannte Arbeit „Ueber methodische Prüfung der Silikatzemente", in der er sich auch eingehend mit der Widerstandsfähigkeit der Silikatzemente gegenüber Säuren und alkalischen Lösungen befaßt. Um eine völlige Gleichheit der Prüfkörper zu erreichen, bedient er sich einer Präzisionsleere aus Stahl, die zerlegbar als Hohlform eine Zylinderbohrung enthält und außerdem durch eine Rinne dem Ueberschuß Entweichen ermöglicht. Um das Verhalten der Silikatzemente unter der Einwirkung von Wasser zu prüfen und Meßwerte zu erhalten, wurden seine im Trockenschrank bei 37° vollständig getrockneten Präzisionskörper gewogen und dann für 24 Stunden in Wasser von 37° gebracht, wieder getrocknet und abermals gewogen. Die prozentual umgerechnete Gewichtszunahme ergab dann den Hydratisierungsgrad. Dieck verstand unter Hydratisierung einen Vorgang, bei dem alle Silikatzemente nach vollendeter Abbindung Wasser in fester chemischer Bindung aufzunehmen vermögen. „Also eine Fortsetzung der inneren chemischen Vorgänge, die mit Abbindung und Erhärten ihren Abschluß noch nicht gefunden haben." Nach Dieck war der Vorgang der Hydratisierung nach 24 Stunden vollständig abgeschlossen.

Ein weiterer Versuch mit gleicher Anordnung prüft das Verhalten der Silikatkörper in 1% acid. lact. Es ergaben sich Verluste von 0,55 bis 1,4%; Werte, die sich bei längerem Liegen in der sauren Lösung nicht mehr erhöhten. Dieck schließt daraus, daß der Hydratisierungsvorgang, der sich ja zur selben Zeit abspielen muß. die chemische Widerstandsfähigkeit der Zemente erhöht. Er betont, daß bei dieser Versuchsanordnung die erhaltenen Zahlen nicht den tatsächlichen aufgelösten Mengen entsprechen, weil ja zur gleichen Zeit eine Gewichtszunahme erfolgte und spricht die Notwendigkeit aus, eine zuverlässige Methode zu finden, die es ermöglicht beide nebeneinander herrschenden Vorgänge zu trennen und gesondert zu erfassen.

Den Gegenstand einer weiteren Untersuchung ergab die Empfindlichkeitsdauer der Silikatzemente, wie Dieck sie nannte, also die Zeit nach dem Erhärten des Zementes, in der der Zutritt von Speichel oder Flüssigkeit überhaupt eine schädigende Einwirkung auf eine Silikatfüllung ausübt. Er erhielt dabei Werte von 3—8 Minuten Empfindlichkeitsdauer bei Mundtemperatur.

Es ergeben sich in diesem Zusammenhange sozusagen zwei Pole: Auf der einen Seite schädigende Wirkung durch Zutritt von Speichel, auf der anderen Seite Notwendigkeit eines Speichelzutritts, um durch damit verbundene Hydratisierung die chemische Widerstandskraft der Zemente zu erhöhen. Die Beziehungen dieses Gegenübers werden in vorliegender Arbeit noch den Gegenstand einer längeren Versuchsreihe bilden.

Bevor die Schilderung der in dieser Arbeit durchgeführten Versuchsreihen beginnt, ist ein Eingehen auf eine Arbeit von König „Ueber verschiedene Faktoren im Verhalten der Silikatzemente" ngtwendig, zumal sie die Grundlage vorliegender Versuche bildet und ihr manch wertvolle Anregung entstammt.

Seine Versuche oder Vorversuche, wie er sie nennt, gelten dem Bestreben, eine einheitliche Methodik in der Untersuchung der Silikatzemente zu suchen und neue Wege zu ihr aufzuzeigen. Seine Arbeit beschränkt sich auf die Untersuchung von Löslichkeit und Färbbarkeit, die als das wichtigste Kriterium in der Beurteilung der Silikatzemente zu gelten haben.

Sein erster Versuch entspricht der im folgenden geschilderten ersten Versuchsreihe. Aus Gründen, die noch später im einzelnen näher erörtert werden, ergab sich, daß mit dieser Methode zu klaren Feststellungen nicht zu kommen war.

In einem Versuch über 20 Tage stellte König Untersuchungen über die Aufbewahrungsart während der der Erhärtung folgenden 24 Stunden an. Die Probekörper kamen nach dem Erhärten für 24 Stunden zu einem Teil in nasse Watte, zum anderen in den Exsikkator, ein Teil blieb an der Luft liegen.

Bei den in nasser Watte aufbewahrten Körpern ergaben sich erhöhte Löslichkeitswerte, während bei der Reihe, die sich im Exsikkator befand, bedeutend tiefere Werte zu verzeichnen waren.

Versuche in aqua. dest. und in einer 1% Natriumkarbonatlösung durchgeführt ergaben dasselbe Verhalten. Wieder zeigte sich eine Schädigung durch vorzeitigen Wasserzutritt.

Die frische Füllung muß also unbedingt vor zu früher Berührung mit Feuchtigkeit bewahrt bleiben. Aber da innige Beziehungen zwischen Hydratisierung und Festigkeit der Silikatzemente bestehen, hält es König für „zweckmäßig, den Schutz der Füllung nur für begrenzte Zeit aufrecht zu erhalten, damit sodann durch die Möglichkeit der Wasseraufnahme das Silikatzement sein Maximum an Widerstandsfähigkeit erreichen kann."

Dieser Frage eine sinnentsprechende Versuchsreihe an die Seite zu stellen und vielleicht durch ihre Ergebnisse Aufschlüsse zu gewinnen, ist der Sinn und Zweck dieser Arbeit. Der methodische Weg, der in ihr eingeschlagen wurde, wird im Laufe der folgenden Versuche des näheren besprochen werden.

Die Versuche.

Als Versuchspräparate dienten 6 neuere Silikatzemente, die z. T. noch nicht im Handel sind. Als Vergleichspräparat wurde ein bekanntes und seit langem praktisch bewährtes Silikatzement, „Synthetic", in den Versuch mit einbezogen.

Alle Experimentatoren sind sich darüber einig, daß mit dem Moment des Anrührens und Anmischens der Zemente die Ursache zu all den Resultatsschwankungen gegeben ist, die es bisher so schwierig, fast unmöglich machte, einheitliche Werte zu erlangen. Um diesem Uebel abzuhelfen, wurde von den Fabrikanten ein genau zu bestimmendes Mischungsverhältnis gefordert. War ein solches nicht zu bekommen, wurden eigene Versuche gemacht, um so zu den günstigsten Verhältniszahlen zu kommen. Aber selbst unter diesen Umständen gelang es nicht, wie auch Weikart nur bestätigen kann, Körper von gleichen Eigenschaften zu erhalten. Mannigfaltige Faktoren sind es, die eine Konstanz unmöglich machen. So z. B. Temperaturschwankungen, Dissoziationsgrad der Säure, Dauer und Intensität des Anrührens, außerdem Schwankungen bei der fabrikatorischen Herstellung und Alterungserscheinungen; und vielleicht nicht ganz unwichtig, das „persönliche Moment" beim Anrühren, wie Kleinsorgen es ausdrückt.

So wurde das Anrühren in durchaus praxisüblicher Weise vorgenommen unter Berücksichtigung der jeweiligen von dem Hersteller angegebenen Vorschrift. Lag eine solche nicht vor, galt als Richtschnur die Vorschrift, die Dieck in seiner „Meth. Prüfung der Silikatzemente" angibt, die Konsistenz der vermischten Zement-

masse möge so sein, daß das Material dem von der Glasplatte abgehobenen Spatel noch folgt, aber in einer Höhe von ca. 1—2 cm abreißt

Um jedes Präparat in seiner Eigenart kennen zu lernen und zu studieren, wurde vor Beginn der Versuchsreihen eine ausreichende Anzahl von Anrührproben gemacht. Eine Notwendigkeit, die selbstverständlich nicht zu umgehen ist, um die Anrührweise zu finden, die sich in der Praxis bewährt. Außerdem mußte es erreicht werden beim Anrühren zu einem gewissen, größtmöglichen Gleichmaß zu kommen, wie es nur einer geübten Hand möglich ist. Daß trotzdem häufig recht erhebliche Resultatdifferenzen auftraten, mußte mit in Kauf genommen werden und durch Errechnung eines Mittelwertes aus möglichst vielen Einzelwerten kompensiert werden.

Als Anrührzeit wurde 1 Minute gewählt und die Herstellung der Probekörper bei Zimmertemperatur vorgenommen. Als Form dienten drei aufeinander liegende Glasplatten, deren mittlere in der Mitte längs geteilt war. Diese zeigte einander zugewandt Aussparungen, die zusammengesetzt eine Hohlform von 1×0,5×0,3 cm ergaben. Die beiden anderen Platten dienten als Deck- und Basisplatte. Glas wurde einer Metallform vorgezogen, weil die schnelle Ableitung der Reaktionswärme sich auf die Abbindung der Silikatzemente ungünstig, d. h. verzögernd auswirken könnte. Die Form wurde mit einem Hauch von Kakaobutter versehen, um ein Loslösen der erhärteten Probekörper ohne Komplikationen möglich zu machen. War die angerührte Masse in die Form gebracht, so wurde der Glasplattenblock für 30 Minuten unter die Presse gesetzt. Die Möglichkeit, daß die angerührte Masse über Gebühr komprimiert werden könnte, bestand nicht. Der Ueberschuß konnte leicht durch eine Längsrille entweichen. Es entstanden so länglich rechteckige Prüfkörper von 1×0,5×0,3 cm und einer Oberfläche von 1,9 qcm.

Die Anordnung der ersten Versuchsreihe wurde bereits von König durchgeführt und in ähnlicher Weise mit nur eintägiger Frist auch schon von Dieck. Sie wurde, obwohl es bereits feststand, daß sie wegen ihrer unklaren Ergebnisse ungeeignet sei, noch einmal mit den neuen Präparaten durchgeführt, um erstens Vergleichszahlen zu den Werten früherer Präparate zu erhalten, zweitens um Vergleichsmöglichkeiten zu den Ergebnissen der folgenden verbesserten Versuchsanordnungen zu kommen.

Von jedem Präparat wurden 3 Körper hergestellt, die nach 24stündigem Lagern an der Luft gewogen und in 0,5% Milchsäure-

lösung eingebracht wurden, in der sie 1, 2 und 5 Tage verblieben. Nach Entnahme aus der Lösung wurden sie mit aqua dest. abgespritzt und mit Filtrierpapier getrocknet. Es folgte wiederum eine 24stündige Lagerung an der Luft und eine nochmalige Wägung, um die Gewichtsänderungen festzustellen. Die Differenzen wurden in % Löslichkeit umgerechnet. Die Prozentzahlen beziehen sich also auf das Gewicht. Es ergeben sich folgende Zahlen:

Tabelle 1.

Präparat	Gew.-Diff.	Gew.-Diff.	Gew.-Diff.
X	+ 0.27%	— 0.41%	— 1.40%
KZ	— 0.55%	— 0.77%	— 2.47%
MS	— 0.52%	— 0.55%	— 1.56%
We	+ 1.26%	+ 0.81%	— 2.55%
Mm	+ 0.57%	+ 0.21%	— 2.77%
Spm	— 0.26%	— 0.44%	— 2.93%
Synthetic	— 0.37%	— 0.79%	— 2.51%

Was vor allem auffällt, ist, daß sich die Ansicht Diecks nicht bestätigt, wonach eine Erhöhung der Löslichkeitswerte nach 24stündigem Lagern in der sauren Lösung nicht mehr eintritt. Die 5-Tage-Werte sind ein Vielfaches der Werte von den Vortagen. Die Löslichkeit ist also trotz ausreichender Möglichkeit, Wasser aufzunehmen und somit zur inneren Stabilität zu kommen, keineswegs zum Stillstand gelangt. Es zeigte sich ferner, wie in dem Versuch von König, daß wiederum einige Präparate nach eintägigem, einige sogar noch nach 2tägigem Liegen in der Milchsäurelösung noch Gewichtsvermehrung aufwiesen. Daß aber trotzdem ein Lösungsvorgang also Substanzverlust eingetreten sein mußte, ließen die Oberfläche und das weißlichtrübe Aussehen der Lösungsflüssigkeit deutlich erkennen. Wir haben es also wieder mit gleichzeitigem Ablauf zweier Vorgänge zu tun, wie sie Dieck und König schilderten:

Während Dieck, wie schon erwähnt, zu der Ansicht kam, daß eine Wasseraufnahme, die Hydratisierung, dem Prozeß der Abbindung folge und eine feste chemische Bindung des Wassers an das Silikat bedeute, behauptet Sprungmann dagegen, daß die Hydratisation nicht erst nach der Abbindung eintrete, sondern vielmehr die Abbindung überhaupt erst bedinge. Er meint, daß, wenn Dieck die abgebundenen vollständig ausgetrockneten Zemente in Wasser legt und hinterher Gewichtszunahme feststellt, keineswegs die Hy-

dratisation prüfe. Wannenmacher bestätigt diese Auffassung Sprungmanns, die echte Hydratisation spiele sich während des Abbindungsvorganges ab, während die Diecksche Hydratisierung besser als sekundäre zu bezeichnen sei. Er stimmt Sprungmann zu, daß man berechtigt annehmen müsse, daß das sekundär aufgenommene Wasesr gar nicht oder höchstens in ganz geringer Menge wirklich chemisch gebunden werde und die tatsächlich festzustellende Wasseraufnahme in der mehr oder weniger starken Porosität der Probekörper ihre Erklärung finde. Weikart führt zu diesem Thema Schönbeck und Wege an, die ein Stadium der Erstarrung und ein Stadium der Versteinerung unterscheiden. Während der Versteinerung findet eine Wasseraufnahme im Sinne einer chemischen Bindung nicht mehr statt. Peter sieht in dem Vorgang der Wasseraufnahme nach dem Erstarren mehr eine Zustandsänderung der Bestandteile des Abbindungsproduktes, eine Aenderung im Wassergehalt und einen Uebergang kolloidalen Gels in den kristallinischen Zustand. Daß bei einigen Präparaten keine Gewichtszunahme eintrat oder besser gesagt sichtbar wurde, bedeutet nicht, daß bei ihnen der Vorgang einer Wasseraufnahme nicht stattfand. Nur konnte er sich nicht auswirken, weil der Lösungsvorgang überwog. Zu einem klaren Bild also, über das wirkliche Ausmaß der Löslichkeit war mit dieser Versuchsanordnung nicht zu kommen.

Es mußte nunmehr erreicht werden, daß, wenn die Untersuchung auf Löslichkeit einsetzte, der Vorgang der Wasseraufnahme bereits vollzogen war. Also eine volle Berücksichtigung des Hydrationsvorganges, die schon deswegen nicht zu umgehen ist, weil das Zement erst mit dem Zutritt von Wasser zur Entwicklung aller seiner Eigenschaften und zum endgültigen Aufbau seiner Struktur zu kommen vermag. Ferner vermeidet man so, daß die Wasseraufnahme sich störend in das Bild der Lösungsvorgänge drängt.

Der Weg Diecks, zu Löslichkeitswerten zu kommen, indem er in einem Versuch die Höhe der Wasseraufnahme und in einem anderen die Löslichkeit in 1% Milchsäure ermittelte, beide Werte addierte und so die eigentliche Löslichkeit zu haben glaubte, ist schon aus dem Grunde nicht gangbar, den Sprungmann zum Anlaß nahm, die Ansicht Diecks über die Bedeutung der Hydratisierung in bezug auf die Abbindung zu widerlegen.

Rawitzer forderte zum Zweck der Hydratisierung ein 30-tägiges Liegenlassen der Probekörper in destilliertem Wasser. König hält eine Zeit von 5 Tagen für voll ausreichend, um das

Zement zur vollständigen Abbindung kommen zu lassen. Außerdem schränkt man so etwaige Lösungsvorgänge, mit denen beim Vorschlag Rawitzers schon zu rechnen wäre, wesentlich ein.

König schlägt folgende Versuchsanordnung vor:

1. Anrühren je nach Vorschrift (nicht über 60 Sekunden).
2. Erhärten in der Form 30 Minuten.
3. 5 Tage in aqua dest.
4. Trocknen im Exsikkator bis Gewichtskonstanz.
5. Einbringen in 0,5% Milchsäure für 1, 2 und 5 Tage.
6. Nach Entnahme Abspritzen mit aqua dest. und Trocknen mit Filtrierpapier.
7. Trocknen im Exsikkator bis Gewichtskonstanz.

So wurde denn die 2. Versuchsreihe nach der angegebenen Versuchsanordnung durchgeführt. Als Temperatur galt wieder Zimmertemperatur (Sommer), während das Lagern in aqua dest. und in der Milchsäure im Brutschrank bei einer Temperatur von 37° vorgenommen wurde. Der Versuch ging wieder über 1, 2, 5 Tage.

Diesmal zeigte sich wie erwartet bei keinem Präparat mehr eine Gewichtszunahme, so daß wir annehmen können, Hydration und Löslichkeit mit Erfolg voneinander getrennt und hier ausschließlich die Ergebnisse von Lösungsvorgängen vor uns zu haben, die Wasseraufnahme zumindest keine wesentliche Rolle mehr spielt. Die Gewichtsverluste wurden wieder in %-Löslichkeit umgerechnet und ließen folgendes Bild erkennen:

Tabelle 2.

Präparat	% Löslichkeit Mittelwerte	Nr.	nach Grad der Löslichkeit angeordnet
X	1.53	1.	KZ
KZ	1.27	2.	MS
MS	1.45	3.	X
We	2.00	4.	We
Mm	2.31	5.	Spm
Spm	2.09	6.	Mm
Synthetic	2.33	7.	Synthetic

Erstaunlicherweise erscheint in dieser Zusammenstellung das bewährte Synthetic an letzter Stelle. Wie man noch sehen wird, bildet sich in dieser Tabelle schon eine Gruppierung der Präparate, die im wesentlichen auch in den Ergebniszusammenstellungen der anderen Versuche erscheinen wird. Es wurde darum jeder Tabelle

gleich eine Zusammenstellung der Präparate nach Größe des Löslichkeitsgrades hinzugefügt.

Mit jedem Versuch überhaupt und ganz besonders in der Silikatforschung, in der ja die Resultate mehr oder weniger große Schwankungen aufweisen, muß sich die Frage erheben, handelt es sich in diesem Falle um ein entscheidendes Ergebnis, kann ich im Wiederholungsfalle mit gleichen oder ähnlichen Ergebnissen rechnen.

Um die Möglichkeit der Reproduktion der erhaltenen Werte nachzuprüfen, wurde derselbe Versuch in derselben Anordnung noch einmal durchgeführt.

Folgende Resultate ergaben sich:

Tabelle 3.

Präparat	% Löslichkeit Mittelwerte	Nr.	nach Grad der Löslichkeit angeordnet
X	1.58	1.	MS
KZ	1.76	2.	X
MS	1.52	3.	KZ
We	2,07	4.	Synthetic
Mm	2.14	5.	Spm
Spm	1.86	6.	We
Synthetic	1,84	7.	Mm

Während also bei einigen Präparaten, so bei X. MS, We. und auch noch Mm. die Reproduktion der Schlußergebnisse überraschend gut gelang, fielen Spm. mit einer etwas größeren, KZ. und Synthexic mit erheblichen Abweichungen vom ersten Wert auf. Während bei Synthetic der Mittelwert um 0,49 niedriger wurde, sich also ein günstigeres Verhalten der lösenden Wirkung der Säure gegenüber ergab, trat bei KZ. um dieselbe Zahl eine Verschlechterung der chemischen Widerstandskraft ein.

Neben den natürlichen Verschiedenheiten im Verhalten der Prüfkörper durch die zwangsläufige Variabilität ihrer Herstellung mag folgender Umstand zu Wertschwankungen beigetragen haben. Während der erste Versuch mit der neuen Anordnung im Sommer ablief, verging bis zum zweiten eine Zeit von 2 Monaten. Es bestanden also bei diesem andere Temperatur- und Luftfeuchtigkeitsverhältnisse. Vielleicht darf man auch mit gewisser Berechtigung — Weikart wies darauf hin — geringe Veränderungen von Zementpulver und Phosphorsäure annehmen. Es ist ja bekannt, wie sehr die Abbindungszeit verkürzt wird, wenn der Wassergehalt der An-

rührflüssigkeit steigt und die Phosphorsäure ist stark hygroskopisch.

Um beiden Egebnisreihen gerecht zu werden, wurde ihr Mittelwert errechnet, der folgendes Resultat brachte:

Tabelle 4.

Nr.	Präparat	% Mittel	
1.	MS	1.48	(0.94)
2.	KZ	1.51	(1.42)
3.	X	1.55	(0.84)
4.	Spm	1.97	(1.76)
5.	We	2.03	(1.54)
6.	Synthetic	2.08	(1.56)
7.	Mm	2.22	(1.66)

Die Präparate sind gleich in der Reihenfolge angeordnet, wie sie der Grad ihrer Löslichkeit bestimmte.

Die Zahlen in Paranthese stellen Werte dar, die aus den 5-Tage-Werten des allerersten Versuches für eine Zeit von drei Tagen umgerechnet wurden, also etwas über dem Mittel der beiden letzten Versuche liegen. Im ersten Versuch war wie erinnerlich die Hydration nicht berücksichtigt. Das kommt in den Zahlen sehr schön zum Ausdruck, die alle wesentlich unter den zuletzt erhaltenen stehen. Die Löslichkeit erscheint also bei ihnen geringer, weil noch die Gewichtszunahme durch Hydration in ihnen enthalten ist.

Es muß von vornherein klar sein, daß der Hauptgrund irgendwelcher Ergebnisverschiedenheiten ausschließlich in der Herstellung der Prüfkörper zu suchen ist. Um über diese Fehlerquelle genaueres zu erfahren, — von Fehlern sollte man eigentlich nicht reden, gehören noch die Verschiedenheiten im Verhalten zum Charakter der Silikatzemente und sind keinesfalls auf Mängel beim Anrühren zurückzuführen — wurde mit einem der Präparate ein Versuch durchgeführt, der ermitteln sollte, wieweit bei diesem einen Präparat unter gleichen Anrührbedingungen eine Streuung in den Endwerten auftritt. Es wurden zwei Probekörper hergestellt, die unter völlig gleichen Bedingungen entstanden, d. h., das Präparat lege artis angerührt und aus derselben Masse zwei Prüfkörper geformt. Ferner zwei weitere Prüfkörper, die jeder für sich allein hergestellt wurden, also verschiedener Anrührherkunft waren. Es versteht sich, daß möglichste Gleichheit beim Anmischen angestrebt wurde. Alle 4

Prüfkörper wurden nun peinlich genau den gleichen Prozeduren unterworfen. Als Versuchsanordnung galt die der letzten beiden Vorversuche und zwar über die Zeit von 3 Tagen in der Milchsäurelösung.

Tabelle 5.

We		% Löslichkeit
gleichzeitig	1.	3.22
gleichzeitig	2.	3.18
verschieden	1.	2.66
verschieden	2.	2.91

Es ergibt sich deutlich, daß die Körper der Gruppe I fast genau mit den gleichen Werten aufwarten, während alle anderen Körper verschiedener Herkunft, untereinander verglichen, wieder die Unetrschiede aufweisen, die uns schon nicht mehr überraschen. Es ergeben sich Differenzen von 0,25, 0,26, 0,30, 0,52 und 0,56 im Mittel einer Differenz von 0,38, die wir wohl oder übel als normalen Schwankungs- oder Streuwert für dieses Silikat in den Kreis unsererer Berechnungen mit einbeziehen müssen.

Damit kann wohl als bewiesen gelten, daß tatsächlich die wenn auch unbeabsichtigte weil nicht kontrollierbare Verschiedenheit des Anrührens diese verschiedenartigen Ergebnisse herbeiführt. Da eine Aenderung in dieser Phase der Silikatbereitung nicht möglich ist, wenn auch Tropfenzahl der Flüssigkeit und Gewicht der Pulvermenge genau angegeben sind, so wird man sich in weiteren Versuchen so helfen müssen, wie es schon vorgeschlagen wurde, eine möglichst große Anzahl von Parallelversuchen laufen zu lassen und erst den dann sich ergebenden Mittelwert als Maßstab und Rechnungsfaktor aufzunehmen.

Bei allen Versuchen und Ueberlegungen über die Löslichkeit der Silikatzemente war es vor allem die Zeit während und kurz nach dem Erhärten, die besondere Fragen aufwarf. Wie ist das Silikat in dieser Zeit zu behandeln. Der Fachmann in der Praxis schützt seine Silikatfüllungen vor dem Speichel mittels einer Lackschicht oder eines Wachsverbandes vor dem Zutritt des Speichels, weil er die Erfahrung gemacht hat, daß eine frische Füllung, die mit dem Speichel überhaupt einer Flüssigkeit in Berührung kommt, verdirbt oder nur von kurzer Lebensdauer ist, d. h. also, wesentliche Schädigungen im Aufbau und chemischer Widerstandsfähigkeit davon-

trägt. Wie lange muß die Silikatfüllung vor dem Zutritt des Speichels geschützt werden, damit sie jeglichem Angriff gegenüber die notwendige Resistenz aufweist, das ist die eine Frage.

Nun ist aber durch viele Versuche erwiesen, daß ein Silikat zur vollständigen Abbindung und zur Erreichung seiner endgültigen, Struktur die Zuführung von Flüssigkeit braucht, denn der Vorgang der Petrifikation ist an die Aufnahme von Wasser gebunden. Kann sich da evtl. ein zu langes Fernhalten des Wassers durch Lack, Vaseline oder Wachs auf die chemische Widerstandskraft des Silikats ungünstig auswirken, da doch der Versteinerungsvorgang durch die abgeschnittene Wasserzufuhr wahrscheinlicherweise hintangehalten wird, Das ist die zweite Frage.

Diese Fragen haben in der Literatur vielfach Behandlung gefunden. Von einer Empfindlichkeitsdauer der Zemente (Dieck) ausgehend, erhob sich bei allen Autoren die Forderung, den Abbindungsvorgang, gemeint ist die primäre Abbindung, die Erhärtung, soweit wie möglich zu reduzieren; denn je kürzer die Abbindung, umso geringer die Einwirkungsmöglichkeit der Feuchtigkeit. Robert Richter meint dazu, daß ein Zement, das nicht nach 20 Minuten soweit erhärtet ist, daß ohne viel Schaden Wasser herankommen kann, für die Praxis unbrauchbar sei.

Auch Wannenmacher nimmt eine Abhängigkeit der Haltbarkeit von der Dauer der ungestörten Abbindungs- bzw. Erhärtungszeit des Silikats an. Nach Morgenstern und Wege sollen Molekularveränderungen noch nach 24 Stunden statthaben, bei anderen Präparaten allerdings schon nach 3 Stunden beendet sein. Wege empfiehlt, die Füllungen in den ersten 24 Stunden vor Wasserzutritt zu schützen, umsomehr, als er feststellen konnte, daß die Porosität der Zementkörper bei längerem Schutz vor Feuchtigkeit abnahm. Er schließt daraus, daß tatsächlich noch lange Zeit nach dem Erhärten Veränderungen in der Struktur von sich gehen müssen. Wir wissen heute, daß es sich bei den Silikatzementen nicht um eine molekulare, sondern um eine kolloidale Lösung handelt, die lange Zeit braucht, bis sie ihre Höchstgrade an Festigkeit erreicht hat. König hat wie eingangs geschildert, in einem Versuch festgestellt, daß Silikatkörper, 30 Minuten nach Anrühren in nasser Watte aufbewahrt einer Milchsäurelösung gegenüber geringere Widerstandsfähigkeit zeigten, als solche, die an der Luft oder im Exsikkator erhärten konnten. Die Forderung, eine frische Füllung vor dem Zu-

tritt der Feuchtigkeit zu schützen, besteht also zu Recht. Daß der Luftabschluß auf den Abbindeprozeß keinen ungünstigen Einfluß hat, bewies ein diesbezüglicher Versuch von Dieck.

Wie lange soll so ein Schutz vor Feuchtigkeit vorhalten, da wir doch um die Notwendigkeit wissen, die für die Zemente in einer Wasseraufnahme besteht? Bei den Beziehungen, die zwischen Hydratisierung und chemischer und physikalischer Festigkeit bestehen, muß diese Frage mit im Vordergrund der Untersuchungen stehen. König hat festgestellt, wie lange von den Silikatzementen Wasser aufgenommen wird, ein Zeitpunkt, der gleichbedeutend sein dürfte mit der Erreichung des Optimums an Widerstandskraft. Die Präparate brauchten alle verschieden lange Zeit, um sich mit Wasser abzusättigen, einige bis zu 20 Tagen. Bemerkenswert ist wieder die Abweichung von den Dieckschen Feststellungen, die besagten, daß die Wasseraufnahme nach 24 Stunden beendet sei. König meint schließlich, daß in der Praxis der Schutz höchstens 24 Stunden erhalten bleiben dürfte, um dann dem Zement Gelegenheit zur Wasseraufnahme zu geben, wobei er darauf hinweist, daß im Speichel dann neben der Wasseraufnahme aber schon gleichzeitig Lösungsvorgänge einsetzen, wie wir sie aus Versuchen mit Milchsäure her kennen.

Um einen Einblick in die Vorgänge kurz nach dem Anrühren und Erhärten zu gewinnen und somit vielleicht einer Antwort auf die Frage nach der nützlichen Dauer eines Füllungsschutzes näher zu kommen, wurde von jedem Präparat eine Reihe von Prüfkörpern angefertigt und sie nach verschieden langer Lagerzeit an der Luft: von ½ Stunde bis 48 Stunden schließlich der Hydration in aqua dest. überlassen. Es sollte durch diese Versuchsreihe offenbar werden,

1. wie lange zweckmäßigerweise ein Lackschutz über der frischen Füllung zu halten habe, ohne daß es mehr zu Schädigungen kommt — Schädigung im Sinne von Verringerung der chemischen Widerstandskraft.

2. ob sich ein zu langes Abschließen von der Feuchtigkeit, also eine Verhinderung der zur Versteinerung notwendigen Wasseraufnahme, auf die Haltbarkeit der Füllung ungünstig auswirken könnte.

3. dürfte sich aus der Zusammenstellung noch einmal ein wirklich umfassendes Bild über die Widerstandsfähigkeit der einzelnen Präparate chemischen Angriffen gegenüber ergeben.

Folgende Versuchsanordnung wurde durchgeführt:

1. Praxisübliches Anrühren (nicht über 1 Min.),
2. Erhärten lassen in der Form 30 Minuten (vom Anrühren bis zum Einbringen in aqua dest. für jedes Präparat verschieden lange Wartezeit ½ Stunde bis 48 Stunden),
3. Einbringen in aqua dest. (37°) für 5 Tage,
4. Trocknen im Exsikkator bis Gewichtskonstanz,
5. Einbringen in 0,5% Milchsäure (37°) für 3 Tage,
6. Säubern durch Abspritzen mit aqua dest. Trocknen und Abreiben mit Filtrierpapier.
7. Trocknen im Exsikkator bis Gewichtskonstanz.

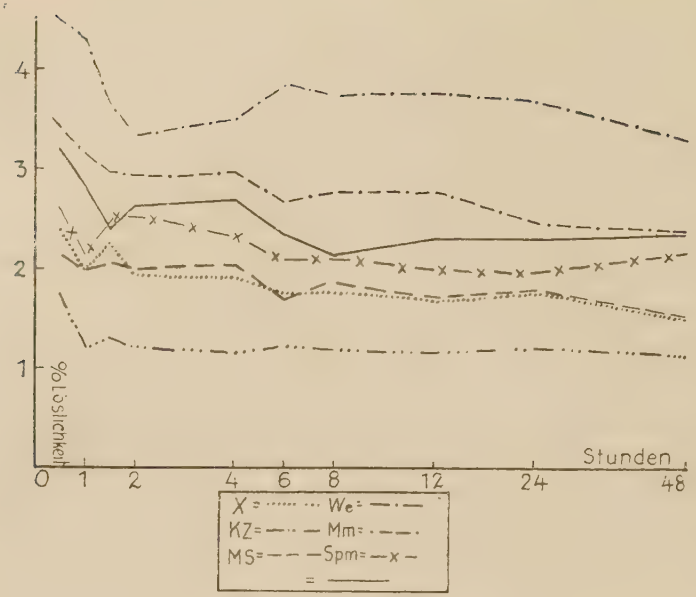
Den Versuch länger als 48 Stunden anzusetezn, wurde nicht für sinnentsprechend gehalten, da ja auf die Praxis bezogen, sich ein Lackschutz höchstwahrscheinlich kaum so lange oder länger halten dürfte. Andererseits wurde eine halbe Stunde als Anfangszeit gewählt, weil eine halbe Stunde im Laboratoriumsversuch ungefähr der Erhärtungszeit im Munde entspricht. Einige der Präparate konnten nach einer Tabelle, in der die Erhärtungszeiten der einzelnen Zemente ermittelt waren, nach 30 Minuten noch nicht vollständig erhärtet sein, ließen sich aber ohne Mühe aus der Form lösen und ins Wasserbad befördern.

In Tabelle VI sind die Löslichkeitswerte zusammengestellt, die sich für die einzelnen Präparate innerhalb der verschiedenen Zeitabschnitte ergaben. Die Zahlen der obersten Reihe bezeichnen die Stunden, die nach dem Anrühren und Formen verstrichen, bis der jeweilige Prüfkörper in aqua dest. eingebracht wurde.

Tabelle 6.

Präp.	½	1	1½	2	4	6	8	12	24	48
X	2.37	1.98	2.23	1.93	1.93	1.73	1.75	1.67	1.75	1.48
KZ	1.73	1.20	1.27	1.19	1.15	1.21	1.19	1.16	1.18	1.10
MS	2.13	1.97	2.03	1.98	2.02	1.71	1.86	1.69	1.73	1.47
We	4.49	4.30	3.72	3.52	3.47	3.81	3.73	3.74	3.65	3.28
Mm	3.38	3.11	2.99	2.91	2.96	2.66	2.78	2.73	2.46	2.37
Spm	2.53	2.14	2.48	2.54	2.34	2.07	2.09	1.98	1.93	2.11
Synth.	3.19	2.82	2.42	2.62	2.68	2.32	2.12	2.28	2.26	2.30

Anschaulicher als die Zahlenaneinanderreihung der Tabelle bringt die graphische Darstellung ein Bild von dem Verhalten der Prüfkörper nach den einzelnen unterschiedlichen Trockenetappen.



Präparat X: Innerhalb der ersten Stunde ein plötzliches Geringerwerden der anfangs gezeigten Löslichkeit, kurz danach ein Aufschnellen, dann ein gleichmäßiges Absinken und Gleichbleiben von 6 bis 24 Stunden, dem in den zweiten 24 Stunden eine weitere Verrringerung der Löslichkeit folgt.

KZ: Zeigt den ruhigsten Kurvenverlauf. Nach einem Löslichkeitsabsinken von 0,53 und einem anschließenden kurzen Ansteigen bleibt die Kurve fast in der Geraden und bewegt sich nur zwischen Werten von 1,10 und 1,20. Sie zeigt somit die niedrigsten Löslichkeitswerte der vorliegenden Präparate überhaupt.

MS: Fällt im Gegensatz zu den anderen Präparaten durch eine mäßige Verringerung der Löslichkeitswerte auf. Mit verhältnismäßig unwesentlichen Schwankungen verläuft die Kurve bis zum 24-Std.-Wert, um dann innerhalb der nächsten 24 Stunden noch fallende Tendenz zu zeigen.

We.: Zeigt von allen Präparaten die höchsten Löslichkeitswerte. In den ersten Stunden zeigt sich ein erheblicher Abfall der Löslichkeitskurve (um 1,17), dem nach einem Anstieg um ca. 0,50 dann allmähliches Gefälle folgt, um bei dem immerhin noch hohen Wert von 3,28% Löslichkeit zu enden. Daß hier das We.-Präparat so ungleich höhere Löslichkeitswerte zeigt als in den Vorversuchen, mag

darauf zurückzuführen sein, daß in dieser Versuchsreihe eine andere Versuchspackung dieses Silikats verwendet wurde.

Mm.: Zeigt im Wesentlichen ohne große Schwankungen fallende Werte.

Spm.: Hat bei plötzlichem Absinken nach einer Stunde und ebenso jähem Anstieg bis 24 Stunden fallende Werte. Bemerkenswert ist in den folgenden Stunden ein geringer Anstieg.

Synthetic: Diese Kurve ist von einem beachtenswerten Verlauf. Nach den anscheinend üblichen Schwankungen innerhalb der ersten 4 Std. folgt ein Absinken bis zum 8-Std.-Wert, dem ein langsamer gleichbleibender Wiederanstieg der Löslichkeitswerte folgt.

Alle Kurven zeigen im Verlauf eine gewisse Aehnlichkeit. Der höchste Löslichkeitswert erscheint bei allen Präparaten nach der nur ½-stündigen Trockenzeit. Dann folgt ein plötzliches Sinken der Werte innerhalb der ersten Stunde. Danach treten erhebliche Schwankungen auf, ein mehr oder weniger großes Wiederansteigen der Löslichkeitskurve, um dann in verhältnismäßig ruhigem Verlauf noch weiterhin abzusinken. Bei zwei Präparaten machten sich zum Schluß wieder ansteigende Werte bemerkbar.

Erläuternd kann man dazu folgendes sagen: Ganz klar ergibt sich, daß sich der frühe Zutritt des Wassers, in diesem Falle schon nach einer halben Stunde, auf die Struktur des Silikats verderblich ausgewirkt hat. Davon machen auch Präparate keine Ausnahme, die zu diesem Zeitpunkt bereits erhärtet waren, wie Synthetic mit 17 Minuten, Mm. mit 20 Min., KZ und Spm mit 25 Min. Erhärtungszeit. D. h. also, daß mit Beendung der primären Erhärtung keinesfalls schon Unversehrbarkeit gegenüber der Feuchtigkeit eintritt. Das Silikat muß erst einen Reifungsprozeß durchmachen, während dessen alle chemischen Insulte, auch wie hier die Berührung mit Wasser, auf sehr wechselnden Widerstand stoßen. Das scheinen die schwankenden, steigenden und fallenden, also labilen Werte innerhalb der ersten 6 Std. zu besagen. Deutlich hat sich gezeigt, mit welcher Empfindlichkeit der Wachstumsablauf in der Silikatstruktur durch vorzeitigen Kontakt mit Feuchtigkeit zu Reaktionen führt, die sich bei späterem Einwirken von sauren Faktoren als Fehler oder besser Schwachpunkte im Aufbau in Form von erhöhter Löslichkeit offenbaren. Erst nach 8-stündigem Zurückhalten der Wasserzufuhr scheint ein gewisses inneres Gleichgewicht einzutreten. Die Löslichkeitswerte halten sich jetzt in engeren Grenzen, um dann in den folgenden Stunden mit zunehmender Festigkeit des Silikats noch

weiter abzunehmen. Für ein Präparat, Synthetic, scheint der Vorgang der inneren Verfestigung auf dem Trockenwege schon mit 8 Stunden beendet zu sein; denn von diesem Zeitpunkt ab zeigen sich bei ihm wieder zunehmende Löslichkeitswerte. Für dieses Präparat dürfte es ratsam sein, den Feuchtigkeitsschutz nicht über 8 Stunden auszudehnen, um dann durch Ermöglichung der Hydration die Vollendung des Versteinerungsvorganges herbeizuführen. Daß beim Synthetic dieser Zeitpunkt früher als bei den anderen Präparaten eintritt, findet seine Erklärung sicherlich in dem schnelleren Reaktionsablauf, der sich ja schon bei der primären Erhärtung zeigte, die fast über noch einmal so schnell ablief, wie die der anderen Zemente. Im letzten Wert, also für 48 Std. Trockenzeit, dem zweifelsohne mehr Bedeutung zukommt, weil er die Messung nach einer größeren Zeitspanne darstellt, finden wir auch bei Spm einen ansteigenden Wert. Analog der aufsteigenden Tendenz dieser beiden Präparate dürfen wir vielleicht annehmen, daß früher oder später auch die anderen Präparate dieses Verhalten zeigen werden. Das würde also besagen, daß die Vorenthaltung der Feuchtigkeit sich nach einer gewissen Zeit, die wahrscheinlich zwischen 24 und 48 Std. oder wenig später liegt, in erneuter Resistenzschwächung ausdrückt. Gegebenenfalls ist diese auch der Austrocknung zuzuschreiben, der die Probekörper ausgesetzt waren. Kennt man doch kolloidale Lösungen, die sich bereits in Entwicklung zu einem Gel befinden, und bei denen dieser Vorgang durch Wasserentzug reversibel ist. D. h. also Aufgabe einer bereits erreichten Strukturstufe durch Wasserverlust. Wie dem auch sei, jedenfalls scheint dann der Augenblick gekommen zu sein, wo ein Feuchtigkeits- oder Flüssigkeitsangebot erfolgen muß, damit sich der Uebergang des Kolloides in einen kristallinischen Körper vollenden kann.

Für die Praxis dürfte zu raten sein, einen Schutzverband, am besten wohl in der Form von Lack zu finden, der soviel Widerstandsfähigkeit und Haftintensität besitzt, daß er einen Zutritt des Speichels für 12 bis 24 Stunden unmöglich macht. Zwar tritt für die meisten Präparate eine Zeit von 48 Stunden auf, bis die geringste Löslichkeit erreicht ist; im Munde dürfte es sich jedoch bei dem schnelleren Reaktionsablauf durch erhöhte Temperatur um wesentlich kürzere Zeit handeln. Man wird im allgemeinen damit rechnen können, daß der Lacküberzug (in den meisten Fällen wird eine Art Zaponlack verwendet) schon bei der nächstfolgenden Mahlzeit beseitigt sein dürfte; also, um eine Zeit zu nennen, spätestens schon nach 2

bis 4 Stunden, daß also der größte Teil aller Silikatfüllungen zu früh der Einwirkung des Speichels und damit auch seinen lösenden Anteilen ausgesetzt wird.

Nach dem Vorschlag, dem „normalen Wert" eines Silikats in bezug auf seine Löslichkeit möglichst nahe zu komm, wurde aus allen verfügbaren Einzelwerten — das wären die Ergebniszahlen der letzten drei Versuchsreihen — für jedes Präparat der Mittelwert errechnet. Es besteht so die größte Wahrscheinlichkeit, in diesen Zahlen Größen zu haben, die in der Wertbemessung der infrage stehenden Silikate einen Begriff zu formen vermögen. Zumal in dem allgemein bekannten und erprobten Synthetic eine Bewertungsbasis vorhanden ist, die es erlaubt, durch Vergleich jedem Präparat sein Niveau zuzuweisen. Allerdings wäre zu beachten, daß sich unter der Zahl der Einzelwerte auch die befinden, die infolge der frühen Berührung der Prüfkörper mit dem Wasser besonders hoch ausfielen. Das betrifft aber alle Präparate in gleichem Maße, indem alle Löslichkeitswerte etwas heraufgesetzt werden. Das kann bei relativer Betrachtungsweise keine Störung bedeuten.

Nach der Größe der errechneten Werte angeordnet, ergibt sich mit dem kleinsten Wert angefangen, folgende Reihe:

Tabelle 7.

Nr.	Präparat	% Mittel
1.	KZ	1.37
2.	MS	1.67
3.	X	1.71
4.	Spm	2.10
5.	Synthetic	2.24
6.	Mm	2.53
7.	We	2.88

Zu der Größenanordnung aus dem Mittel des zweiten und dritten Versuches ergeben sich nur geringe Abweichungen. So haben an der Spitze nur KZ und MS ihre Plätze vertauscht, wobei KZ in der letzten Versuchsreihe mit auffallend geringer Löslichkeit aufwartet. We. ist mit den Werten der letzten Versuchsreihe weit empor geschnellt, Werte, die von denen der ersten Versuhsreihen so unterschiedlich sind, daß man wohl annehmen darf, daß das zuletzt verwendete Präparat anderer Art war als das der Vorversuche.

Zusammenfassung.

Im Vordergrund der Untersuchungen stand die Frage, zu welchem Zeitpunkt dem Silikat eine Berührung mit Wasser gestattet werden könne und müsse. „Könne", weil ein zu früher Wasserzutritt auf jeden Fall eine Schädigung bedeutet, die sich in mangelnder Widerstandskraft gegen Säureangriffe offenbart; „müsse", weil jedes Silikatzement zur Erreichung seiner maximalen Eingenschaften, zum Aufbau seiner Struktur seiner ganzen Natur nach die Gegenwart von Wasser braucht. Gegen die bisherigen Methoden zur Löslichkeitsbestimmung war vielerlei einzuwenden. Darum wurde ein neuer methodischer Weg beschritten, den König angegeben hat. Dadurch sollte es ermöglicht werden, Löslichkeit und Hydration, die zur gleichen Zeit wirksam waren und eindeutige Ergebnisse der Vorgänge für sich nicht gestatteten, von einander abzusondern und getrennt zu erfassen. Außerdem sollten durch Einschaltung einer Exsikkatorbehandlung die Gewichtsschwankungen, durch wechselnden Wassergehalt verursacht, unmöglich gemacht werden. Der Erprobung der neuen Versuchsanordnung galten zwei Vorversuche, denen ein Versuch mit alter Anordnung aus Vergleichsgründen voranging. Es ergab sich, daß zwar tatsächlich eine Trennung von Hydration und Löslichkeit möglich war, und so bedeutet dieser Weg wirklich ein Schritt vorwärts. Desungeachtet blieb der Hauptfaktor der methodischen Schwierigkeiten in der Silikatforschung bestehen, und das war die Herstellung der Prüfkörper und ganz besonders das Anmischen selbst, wie sich in einem Zwischenversuch nachweisen ließ. Es ergaben sich z. T. recht abweichende Werte. Da mit einer Beseitigung dieser Schwierigkeit nicht zu rechnen ist, wurde vorgeschlagen, aus möglichst vielen Parallelversuchen Mittelwerte zu errechnen und so für jedes Silikat einen „Normalwert" zu erhalten. Einen Wert, der dem Charakter der Silikatzemente, zu dem die Variabilität seiner chemischen Widerstandsfähigkeit gehört, gerecht wird.

In der letzten Versuchsreihe wurden die Prüfkörper jeden Präparates einer zwischen ½ Std. bis 48 Std. variierenden Trockenzeit ausgesetzt, bevor sie wieder obigen Versuchsbedingungen unterworfen wurden. Den Ergebnissen konnte entnommen werden:

1. Die seit langem bekannte Tatsache, daß ein früher Zutritt von Wasser sich in jedem Falle auf den Aufbau und somit auf die chemische Widerstandskraft der Silikatzemente ungemein schädlich auswirkt.

2. Daß der Wasserzutritt in den nächsten 4 bis 6 Std. auf wechselnde Resistenz traf, daß also eine Reifung im strukturellen Aufbau noch nicht völlig erreicht war.

3. Daß es zweckmäßig ist, nach 12 bis 24 Std. (bei beschleunigter Reaktion in Mundhöhlentemperatur) dem Speichel Zutritt zur Füllung zu ermöglichen; d. h. aber auch, bis dahin der Silikatfüllung einen sicheren Schutz zu gewähren.

4. Es ergab sich die erfreuliche Tatsache, daß die Güte der zur Untersuchung stehenden Silikatzemente, gemessen an den erprobten guten Eigenschaften des Synthetics, bei einigen Präparaten eine z. T. erhebliche Verbesserung erfahren hat. Güte in diesem Zusammenhang kann natürlich nur chemische Widerstandsfähigkeit bedeuten. Was die übrigen Eigenschaften eines guten Silikatzementes anbetrifft, werden andere Untersuchungen ergeben müssen, ob eine Qualitätsstaffelung in obigem Sinne auch für sie zutrifft.

Zum Schluß meiner Arbeit ist es mir ein Bedürfnis, Herrn Prof. Dr. Wannenmacher für die Ueberlassung des Themas zu vorliegender Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Ebenso sei Herrn Dr. König für manche wertvolle Anregung auf diesem Wege gedankt.

Schrifttum.

Dieck: Ueber methodische Prüfung der Silikatzemente. D.M.f.Z. 1922. Heft 8 und 10.

Hensel: Ueber die Methoden der Silikatzementforschung, ihre Vereinfachung und Bewertung. D.M.f.Z. 1922. Heft 16.

König: Untersuchungen über verschiedene Faktoren im Verhalten der Silikatzemente. D.Z.W. 1937. Heft 10.

Schönbeck: Materialkunde der zahnärztlichen Technik. Berlin, Verlag Meußer.

Sprungmann: Zur Chemie und Physik der Silikatzemente. D.M.f.Z. 1923. Heft 14.

Wannenmacher: in Misch: Fortschritte der Zahnheilkunde. 1927. S. 919 ff.

Weikart: Beiträge zur Bestimmung der Festigkeit von Silikatzementen. D.M.f.Z. 1930. Heft 19.

Lebenslauf.

Am 29. März 1910 wurde ich, Herbert Bornemann, als Sohn des Kaufmanns Willy Bornemann und seiner Ehefrau Paula in Berlin-Pankow geboren.

Einer dreijährigen Volksschulzeit folgte im Jahre 1919 der Besuch des Reform-Realgymnasiums zu Berlin-Niederschönhausen. Im März 1928 bestand ich dort die Reifeprüfung.

In den folgenden Jahren war ich, nach dreijähriger Praktikantenzeit und bestandener Schlußprüfung, bis zum Sommer 1934 als Zahntechniker tätig.

Zum Wintersemester 1934/35 begann ich an der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin mit dem Studium der Zahnheilkunde. Im März 1936 bestand ich dort die zahnärztliche Vorprüfung und am 23. Juli 1938 das zahnärztliche Staatsexamen.